

98-0253/K-1415

19. Japan Patent Office (JP)
12. Unexamined Patent Gazette (A)
11. Unexamined Patent Application [Kokai] 3-54143
43. Unexamined Publication Date: March 8, 1991

	ID	Office
	No.	Control No.
51. Int. Cl. ⁵		
C 04 B 35/00	E	8924-4G
C 22 C 1/05	L	7619-4K

Number of Inventions: 2

Examination Not Requested Yet (9 pages total in original)

54. Invention Title: Composite Ceramic Sintered Body and
Manufacturing Method Therefor
21. Application Number: 1-190186
22. Application Date: July 21, 1989
72. Inventor: Mitsuo Kuwabara, Honda Engineering, Inc., Sayama
City
71. Applicant: Honda Engineering, Inc., 2-1-1 Minami Aoyama,
Minato-ku, Tokyo
74. Agent: Takeshi Ochiai, Patent Agent, and one other

SPECIFICATION

1. INVENTION TITLE

Composite Ceramic Sintered Body and Manufacturing Method

Therefor

2. CLAIMS

(1) A composite ceramic sintered body comprising a
composite part which includes a ceramic component, a metal
component, and a nitride component formed from the metal
component, and a fine dense surface part which includes said
ceramic component and said nitride component and which is
integrated with said composite part; said metal component plugs
pores in said composite part and the metal component content

decreases gradually from the center section of said composite part toward said surface part.

(2) A method of manufacturing a composite ceramic sintered body comprising a composite part which includes a ceramic component, a metal component, and a nitride component formed from the metal component, and a fine dense surface part which includes said ceramic component and said nitride component and which is integrated with said composite part; said metal component plugs pores in said composite part and the metal component content decreases gradually from the center section of said composite part toward said surface part; comprising the steps of sequentially:

mixing a ceramic powder, a sintering aid powder, and at least one type of metal oxide powder which prevents aggregation of said metal component and which is selected from among CeO_2 powder, La_2O_3 powder, ZrO_2 powder, Cr_2O_3 powder, and TiO_2 powder and obtaining an initial powder which forms said ceramic component,

using said initial powder to obtain a compact, carrying out a presintering treatment on said compact at a temperature lower than said ceramic powder's sintering temperature to obtain a porous presintered body,

permeating said presintered body with a molten metal compound to precipitate said metal component at said ceramic powder's sintering temperature, and

sintering said presintered body at said ceramic powder's sintering temperature in a nitrogen gas atmosphere and

precipitating said metal component and nitriding part of the metal component to form said nitride component.

3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

A. OBJECT OF THE INVENTION

(1) INDUSTRIAL FIELD OF APPLICATION

The present invention pertains to a composite ceramic sintered body and manufacturing method therefor.

(2) PRIOR ART

Various types of ceramic sintered bodies have been proposed; the sintered bodies of these usually consist of an initial powder which is a ceramic powder and a sintering aid powder.

(3) PROBLEMS THE INVENTION IS TO SOLVE

However, the aforesaid conventional ceramic sintered bodies have the problems of relatively low density and low mechanical strength with regard to bending strength, brittle toughness, etc.

The present invention considered these, and its object is to provide the aforesaid composite ceramic sintered body having relatively high density and high mechanical strength, and to provide a manufacturing method therefor.

B. CONSTITUTION OF THE INVENTION

(1) MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

A composite ceramic sintered body in accordance with the present invention is characterized as comprising a composite part which includes a ceramic component, a metal component, and a nitride component formed from the metal component, and a fine dense surface part which includes the aforesaid ceramic component

and the aforesaid nitride component and which is integrated with the aforesaid composite part; the aforesaid metal component plugs pores in the aforesaid composite part and the metal component content decreases gradually from the center section of the aforesaid composite part toward the aforesaid surface part.

A method of manufacturing a composite ceramic sintered body in accordance with the present invention is a method of manufacturing a composite ceramic sintered body comprising a composite part which includes a ceramic component, a metal component, and a nitride component formed from the metal component, and a fine dense surface part which includes the aforesaid ceramic component and the aforesaid nitride component and which is integrated with the aforesaid composite part; the aforesaid metal component plugs pores in the aforesaid composite part and the metal component content decreases gradually from the center section of the aforesaid composite part toward the aforesaid surface part; the manufacturing method is characterized as comprising the steps of sequentially:

mixing a ceramic powder, a sintering aid powder, and at least one type of metal oxide powder which prevents aggregation of the aforesaid metal component and which is selected from among CeO_2 powder, La_2O_3 powder, ZrO_2 powder, Cr_2O_3 powder, and TiO_2 powder and obtaining an initial powder which forms the aforesaid ceramic component,

using the aforesaid initial powder to obtain a compact, carrying out a presintering treatment on the aforesaid compact at a temperature lower than the aforesaid ceramic

powder's sintering temperature to obtain a porous presintered body,

permeating the aforesaid presintered body with a molten metal compound to precipitate the aforesaid metal component at the aforesaid ceramic powder's sintering temperature, and

sintering the aforesaid presintered body at the aforesaid ceramic powder's sintering temperature in a nitrogen gas atmosphere and precipitating the aforesaid metal component and nitriding part of the metal component to form the aforesaid nitride component.

(2) OPERATION

In the aforesaid composite ceramic sintered body the pores in the composite part are plugged by the metal component and the nitride component, and the surface part is fine and dense, so the density of the composite ceramic sintered body is relatively high and its mechanical strength increases.

And since the surface part is a ceramic material, this prevents oxidation of the metal component included in the composite part, and avoids deterioration of the strength of the composite ceramic sintered body.

Additionally, if the amount of the metal component contained is reduced as described previously, it is possible to avoid the defects of local increases in the thermal expansion coefficient and rapid changes in the heat conduction rate, which both supports high temperature fracture strength and makes it possible to improve thermal shock resistance and repeated thermal fatigue characteristics.

In the aforesaid manufacturing method the sintering treatment process directly sinters the ceramic powder to itself, ceramic powder and metal oxide powder to each other, and metal oxide powder to itself, or sinters them indirectly via the sintering aid powder, and a ceramic component is formed.

The metal oxide powder precipitates a small amount of metal component at the aforesaid sintering temperature, so the metal oxide's composition ratio does not agree with the stoichiometric composition, but even so it is maintained as a metal oxide. On the other hand, the metal component precipitates from the aforesaid metal compound, and this metal component combines with the aforesaid small amount of metal component and prevents aggregation and plugs pores.

Additionally, the nitrogen gas partial pressure at the outer surface of the composite ceramic sintered body is high, which makes some of the metal component precipitated from the aforesaid metal compound undergo nitriding and form a nitride component.

This forms a fine and dense surface part which includes a ceramic component and a nitride component.

The nitrogen gas partial pressure becomes gradually lower toward the interior of the composite ceramic sintered body as sintering progresses, so the aforesaid nitriding effect diminishes, and as a result of this the metal component content gradually increases from near the boundary with the surface part toward the interior.

This forms a composite part which includes a ceramic component, metal component, and nitride component, and the metal

component content in this composite part gradually decreases from the center section of the composite part toward the surface part integrated with this composite part.

(3) EMBODIMENTS

FIG. 1 shows one embodiment of a composite ceramic sintered body 1 in accordance with the present invention. This composite ceramic sintered body 1 consists of composite part 2, which includes a metal component and a nitride component formed from that metal component, and a fine dense surface part 3 which includes the aforesaid ceramic component and the aforesaid nitride component, and which is integrally formed with composite part 2, and which covers all of composite part 2. The metal component plugs pores in composite part 2, and the metal component content gradually decreases from the center section of composite part 2 toward surface part 3.

In the aforesaid ceramic sintered body 1 the pores in composite part 2 are plugged by the metal component and the nitride component, and composite part 2 is covered by fine dense surface part 3, so the density of composite ceramic sintered body 1 is relatively high and its mechanical strength increases.

Also, surface part 3 is a ceramic material, so this prevents oxidation of the metal component included in composite part 2 and avoids deterioration of the strength of composite ceramic sintered body 1.

Additionally, if the amount of the metal component contained is reduced as described previously, it is possible to avoid the defects of local increases in the thermal expansion coefficient

and rapid changes in the heat conduction rate in composite ceramic sintered body 1, which both supports high temperature fracture strength and makes it possible to improve thermal shock resistance and repeated thermal fatigue characteristics.

The ceramic component is formed using an initial powder which is a mixture of a ceramic powder, a sintering aid powder, and a metal oxide powder.

The ceramic powder is the main prerequisite of the ceramic component. Various types of ceramic powders can be used alone or in combinations, including oxide powders such as Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , etc.; nitride powders such as Si_3N_4 , TiN , ZrN , BN , etc.; and carbide powders such as SiC , TiC , MoC , etc.

Sintering aid powders have the function of improving the sintering properties of ceramic. Various types of sintering aid powders can be used alone or in combinations, including Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , SiO_2 , etc.

Metal oxide powders have the function of preventing aggregation of the aforesaid metal component. At least one type of powder selected from among CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , and TiO_2 are used.

Normal molding methods are used when molding the compact. For example, injection molding, extrusion molding, pressure molding, slip casting, etc. are used.

A presintering treatment is applied to the aforesaid ceramic powder at a temperature lower than the sintering temperature, resulting in a porous presintered body. The presintering conditions are an inert gas atmosphere and a heating temperature

of 800 to 1,200°C.

The presintered body is permeated with a molten metal compound to precipitate the metal component at the ceramic powder's sintering temperature.

This sort of metal compound is one whose standard free energy of formation for oxides ΔG is -200 Kcal/mol or higher. Metal compounds corresponding to this include tetraisopropyl titanate $((\text{CH}_3)_2\text{CH})\text{TiO}_4$, nickel nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, magnesium acetate $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, etc. These can be used alone or in combinations.

In the aforesaid metal compound, metal salts such as nickel nitrate are used in a saturated molten state. When the density of the metal compound is low when molten, metal is not precipitated in the subsequent sintering process, and as a result this causes metal compound residues, and composite ceramic sintered body 1 becomes brittle and its strength decreases.

The application of ultrasonic waves to the aforesaid molten material when the presintered body is submerged causes the permeation efficiency to improve.

The sintering treatment process is carried out in a nitrogen gas atmosphere at the ceramic powder's sintering temperature, i.e. 1,500 to 2,100°C.

This sintering treatment process directly sinters the ceramic powder to itself, ceramic powder and metal oxide powder to each other, and metal oxide powder to itself, or sinters them indirectly via the sintering aid powder, and forms a ceramic component.

The metal oxide powder precipitates a small amount of metal component at the aforesaid sintering temperature, so the metal oxide's composition ratio does not agree with the stoichiometric composition, but even so it is maintained as a metal oxide. On the other hand, the metal component precipitates from the aforesaid metal compound, and this metal component combines with the aforesaid small amount of metal component and prevents aggregation and plugs pores.

Additionally, the nitrogen gas partial pressure at the outer surface of composite ceramic sintered body 1 is high, which makes some of the metal component precipitated from the aforesaid metal compound undergo nitriding and form a nitride component. Also, some of the metal oxide is nitrided and forms a nitride component.

This forms a fine and dense surface part 3 which includes a ceramic component and a nitride component.

The nitrogen gas partial pressure becomes gradually lower toward the interior of composite ceramic sintered body 1 as sintering progresses, so the aforesaid nitriding effect diminishes, and as a result of this the metal component content gradually increases from near the boundary with surface part 3 toward the interior.

This forms composite part 2 which includes a ceramic component, metal component, and nitride component, and the metal component content in this composite part 2 gradually decreases from the center section of composite part 2 toward surface part 3, which is integrated with and covers composite part 2.

An example of the composition ratio of the initial powder is as follows.

Ceramic powder 50~99.7 wt%

Sintering aid powder 0.3~25 wt%

Metal oxide powder 0.3~25 wt%

The reason for using this sort of composition ratio is that it effectively carries out the present invention and upholds ceramic's intrinsic high temperature characteristics, corrosion resistance, wear resistance, sliding characteristics, etc. in the composite ceramic sintered body.

EMBODIMENT I

Si_3N_4 powder with average diameter 0.9 μm and α rate 90% or higher was used as the ceramic powder.

Y_2O_3 powder with average diameter 0.7 μm , Al_2O_3 powder with average diameter 0.4 μm , and MgO powder with average diameter 0.8 μm were used as the sintering aid powder.

Additionally, ZrO_2 powder with average diameter 0.2 μm , La_2O_3 powder with average diameter 1.0 μm , and CeO_2 powder with average diameter 1.2 μm were used as the metal oxide powder.

The composition ratio of the initial powder made from these powders was as shown in Table 1.

Table 1

Ceramic Powder	Initial Powder (wt%)					
	Sintering Aid Powder		Metal Oxide Powder			
Si_3N_4	Y_2O_3	Al_2O_3	MgO	ZrO_2	La_2O_3	CeO_2
86.7	4	3	0.5	5	0.5	0.3

Each powder was fully wet-mixed in a ball mill, resulting in an initial powder forming the ceramic component.

Using the aforesaid initial powder, a quadrilateral plate-shaped compact 60 mm high, 60 mm wide, and 10 mm thick was formed by slip casting.

After the compact dried it underwent a presintering treatment for two hours at a temperature of 1,200°C with nitrogen gas flowing at the rate of 30 ml/minute. This produced a porous presintered body.

The presintered body was immersed in pure water, and bombarded with ultrasonic waves at 8 MHz for five minutes. This cleaned the presintered body, after which the presintered body was dried.

The presintered body was immersed with tetraisopropyl titanate (liquid), and while in this tetraisopropyl titanate was bombarded with 0.6 MHz ultrasonic waves for five minutes, after which it was allowed to sit for 30 minutes. This caused the tetraisopropyl titanate to permeate the presintered body.

The presintered body underwent a drying treatment of 48 hours at 40°C, 24 hours at 70°C, 6 hours at 120°C, 6 hours at 210°C, 6 hours at 360°C, and 10 hours at 485°C, in sequence.

After drying, the presintered body was sintered for two hours at a temperature of 1,750°C at less than 10 atmospheres pressure in an atmosphere of nitrogen gas, resulting in a composite ceramic sintered body.

After sintering, the temperature inside the furnace was lowered from 1,700°C to 1,400°C at the rate of 300°C/2 minutes,

and the composite ceramic sintered body was heat-treated at 1,400°C for one hour, and then cooled.

When the composite ceramic sintered body was cut and the state of the sectional surface was examined, the following sort of results were obtained.

The thickness of the surface part was about 0.5 mm, and consisted of a black outside and a yellow inside. It was concluded that this surface part contained TiN. Furthermore, a small amount of TiC was also present.

The composite part was gray or dark gray/green.

When the sectional surface was examined with an optical microscope after polishing the surface, it was found that the center section of the composite part contained very few pores with diameter 0.5 μm or less, and other pores were plugged by a shiny metal component. This metal component was primarily Ti, with some intermetallic compounds such as Al-Ti, Zr-Ce, Y-Ti, etc.

On the other hand, there were no pores or metal component at the surface part, which was fine and dense. It was also found that the aforesaid metal component content decreased from the center part of the composite part toward the surface part.

FIG. 2 shows Rockwell hardness (load 150 kg) of the composite ceramic sintered body. Zero on the x axis corresponds to the center part in the thickness direction of the composite ceramic sintered body. FIG. 2 shows that hardness is low at the center section of the composite part because it contains a great deal of metal component, but hardness increases toward the

surface part because the metal component content gradually decreases. Furthermore, the difference in hardness at one end of the thickness direction vs. the other end is because the side with low hardness was facing downward and so nitrogen gas circulation was difficult, and the extent of nitriding was low.

This composite ceramic sintered body had a high density of 3.42 g/cm³. A bending test was performed using this sintered body, with fulcrum distance 30 mm and crosshead speed 0.5 m/min, conforming to JIS R1601. The compact was found to have superior bending strength of 1,360 MPa.

Additionally, a height 8 mm, width 8 mm, length 50 mm specimen was prepared, and its fracture toughness value was measured using the chevron notch method. The overall fracture toughness value (K_{IC}) was found to be 13.6 MPam^{1/2}, a high value. On the other hand, the fracture toughness value (K_{IC}) at the center section of the composite part was 14.4 MPam^{1/2}, and for the surface part it was 13.2 MPam^{1/2}.

EMBODIMENT II

Si_3N_4 powder with average diameter 0.9 μm and a rate 90% or higher was used as the ceramic powder.

Y_2O_3 powder with average diameter 0.7 μm , Al_2O_3 powder with average diameter 0.4 μm , and MgO powder with average diameter 0.8 μm were used as the sintering aid powder.

Additionally, ZrO_2 powder with average diameter 0.2 μm , La_2O_3 powder with average diameter 1.0 μm , CeO_2 powder with average diameter 1.2 μm , Cr_2O_3 powder with average diameter 0.6 μm , and TiO_2 powder with average diameter 0.1 μm were used as the

metal oxide powder.

The composition ratios of the initial powders made from these powders were as shown in Table 2.

Table 2

Sample Compo- sition	Initial Powder (wt%)								
	Ceramic Powder	Sintering Aid Powder			Metal Oxide Powder				
		Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CeO ₂	Cr ₂ O ₃
1	87.7	3	3	0.3	4	0.5	0.5	---	1
2	83.0	4	2	0.5	2	0.5	1.0	---	7
3	89.0	4	4	1	---	0.5	0.5	1	---
4	85.0	4	3	1	0.5	0.5	1.0	5	---

Sample compositions 1~4 were fully wet-mixed in a ball mill, resulting in initial powders for forming the ceramic component.

Using the aforesaid initial powders, a plurality of quadrilateral rod-shaped compacts 20 mm high, 25 mm wide, and 135 mm long were formed by slip casting.

After each compact dried it underwent a presintering treatment for two hours at a temperature of 1,200°C with nitrogen gas flowing at the rate of 30 ml/minute. This produced a porous presintered body.

Each presintered body was immersed in pure water containing 10% alcohol and 5% acetone, and bombarded with ultrasonic waves at 5 kHz for five minutes. This cleaned the presintered body, after which the presintered body was dried.

Specimens corresponding to sample compositions 1~4 were selected from the presintered bodies after drying, and these presintered bodies were immersed in molten material containing

30% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and 15% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, and were bombarded with 50 kHz ultrasonic waves for 10 minutes in this molten material, after which they were allowed to sit for 30 minutes. This caused the aforesaid molten material to permeate the presintered bodies.

Each presintered body which had not been permeated with the aforesaid molten material and each presintered body which had been permeated with the aforesaid molten material underwent a drying treatment of 24 hours at 70°C , 12 hours at 110°C , 6 hours at 210°C , 6 hours at 360°C , and 12 hours at 485°C , in sequence.

After drying, each presintered body was pressed and sintered for two hours at a temperature of $1,750^\circ\text{C}$ at 250 atmospheres pressure in a mixed gas atmosphere consisting of 70% nitrogen gas and 30% argon gas, resulting in a plurality of composite ceramic sintered bodies and ordinary ceramic sintered bodies.

After sintering, the temperature inside the furnace was lowered and each composite ceramic sintered body etc. underwent a primary heat treatment for one hour at $1,400^\circ\text{C}$ and a secondary heat treatment for 30 minutes at $1,200^\circ\text{C}$, and then cooled.

The state of the sectional surface of each composite ceramic sintered body was about the same as in Embodiment I. However, the metal component was a solid solution with small amounts of Ti and Cr in a Ni-Cu alloy, and the nitride component was TiN , CrN , CrN_2 , ZrN , and Si_3N_4 .

Table 3 shows various physical properties for each composite ceramic sintered body and each ceramic sintered body.

Table 3

Sintered Body	Density (g/cm ³)	Average Diameter of Largest Pore (μm)	Bending Strength (MPa)	Fracture Toughness Value (K _{IC} , MPam ^{1/2})	Metal Component Area Ratio (%)
1-A	3.39	1	1190	8.4	<0.3
1-B	3.45	0.2	1250	12.3	7~8
2-A	3.34	5	980	9.6	≤1
2-B	3.40	0.3	1160	13.2	12~15
3-A	3.35	1	1210	9.2	<0.1
3-B	3.42	0.1	1420	14.3	4~5
4-A	3.46	1.8	840	10.8	≤1
4-B	3.50	0.4	1090	13.1	7~9

In the table, sintered bodies 1~4 correspond to sample compositions 1~4, and A is a ceramic sintered body which was not immersed in the aforesaid molten material, while B is a composite ceramic sintered body which was immersed in the aforesaid molten material.

Metal component area ratio was calculated based on taking magnified photos of a section of each sintered body and analyzing those magnified photos.

As is clear from Table 3, composite ceramic sintered bodies 1-B through 4-B had superior physical properties compared to ordinary ceramic sintered bodies 1-A through 4-A.

With regard to oxidation properties of the metal component, when a composite ceramic sintered body is used at a temperature of 1,000°C or lower there is basically no problem, even if the metal component area ratio is high at about 10%.

Furthermore, by using the aforesaid procedure it is possible to raise the metal component area ratio to a maximum of about

30%.

FIG. 3(a) and (b) show the position for measuring metal component area ratio in composite ceramic sintered body 2-B and changes in its area ratio.

As shown in FIG. 3(a), the position for measuring area ratio was on centerline O-O in the length direction of composite ceramic sintered body 2-B. It was measured at 14 locations, starting at point "a" which was 5 mm from one end, and thereafter at points b~n at 10 mm intervals.

From FIG. 3(b) it can be concluded that composite ceramic sintered body 2-B had the highest metal component content in its central region, and that metal component content decreased gradually from the central region toward both ends.

C. EFFECT OF THE INVENTION

The invention cited in claim 1 provides a composite ceramic sintered body with relative high density and superior mechanical strength.

The invention cited in claim 2 reliably and easily produces the aforesaid composite ceramic sintered body.

4. BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is an oblique sectional view of the main parts to show the concept of a composite ceramic sintered body. FIG. 2 is a graph showing the Rockwell hardness of a composite ceramic sintered body. FIG. 3(a) is a drawing explaining the points for measuring metal component area ratio in a composite ceramic sintered body, and FIG. 3(b) is a graph showing changes in metal

component area ratio in a composite ceramic sintered body.

- 1 Composite ceramic sintered body
- 2 Composite part
- 3 Surface part

Applicant: Honda Engineering, Inc.

Agents: Takeshi Ochiai, Patent Agent, and Ichiaki Niki, Patent Agent

FIG. 1

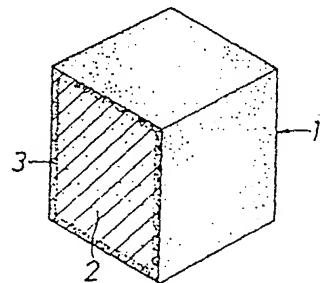


FIG. 2

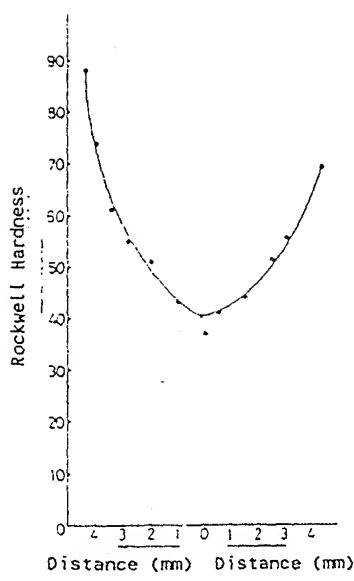
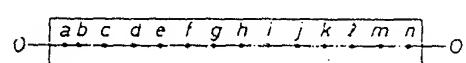
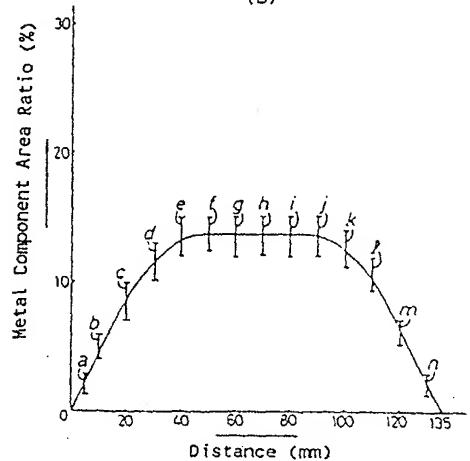


FIG. 3

(a)



(b)



98-0253 / K-1415

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-54143

⑬ Int. CL.¹
C 04 B 35/00
C 22 C 1/05

級別記号 庁内整理番号
E 8924-4G
L 7619-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 複合セラミック焼結体およびその製造方法

⑯ 特願 平1-190186
⑰ 出願 平1(1989)7月21日

⑮ 発明者 桑原 光雄 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング株式会社内

⑯ 出願人 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号

⑰ 代理人 弁理士 落合 健 外1名

明細書

1. 発明の名称

複合セラミック焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック成分、金属成分および該金属成分より生成された窒化物成分を含む複合部と、前記セラミック成分および前記窒化物成分を含み、前記複合部と一体の緻密な表層部とより構成され、前記金属成分は前記複合部に存する気孔を埋めると共に該金属成分の含有量が前記複合部の中心部分から前記表層部に向って漸減している複合セラミック焼結体を製造する方法であって、セラミック粉末と、焼結助剤粉末と、前記金属成分の凝集を防止すべく、CeO₂粉末、La₂O₃粉末、ZrO₂粉末、Cr₂O₃粉末およびTiO₂粉末から選択される少なくとも一種の金属酸化物粉末とを複合して前記セラミック成分を生成する原料粉末を得る工程と、前記原料粉末を用いて成形体を得る工程と、前記成形体に、前記セラミック粉末の焼結温度よりも低い温度にて仮焼結処理を施して多孔質の仮焼結体を得る工程と、前記仮焼結体に、前記セラミック粉末の焼結温度にて前記金属成分を析出する金属化合物の溶液を含浸させる工程と、前記仮焼結体に、窒素ガス雰囲気にて前記セラミック粉末の焼結温度で焼結処理を施して、前記金属成分を析出させると共に該金属成分

と共に該金属成分の含有量が前記複合部の中心部分から前記表層部に向って漸減している複合セラミック焼結体を製造する方法であって、セラミック粉末と、焼結助剤粉末と、前記金属成分の凝集を防止すべく、CeO₂粉末、La₂O₃粉末、ZrO₂粉末、Cr₂O₃粉末およびTiO₂粉末から選択される少なくとも一種の金属酸化物粉末とを複合して前記セラミック成分を生成する原料粉末を得る工程と、前記原料粉末を用いて成形体を得る工程と、前記成形体に、前記セラミック粉末の焼結温度よりも低い温度にて仮焼結処理を施して多孔質の仮焼結体を得る工程と、前記仮焼結体に、前記セラミック粉末の焼結温度にて前記金属成分を析出する金属化合物の溶液を含浸させる工程と、前記仮焼結体に、窒素ガス雰囲気にて前記セラミック粉末の焼結温度で焼結処理を施して、前記金属成分を析出させると共に該金属成分

の一部を変化して前記窒化物成分を生成させる工程と、を順次行うことを特徴とする、複合セラミック焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

A. 発明の目的

(1) 産業上の利用分野

本発明は複合セラミック焼結体およびその製造方法に関する。

(2) 従来の技術

従来、種々のセラミック焼結体が提案されており、それら焼結体は、一般にセラミック粉末と焼結助剤粉末とを原料粉末として構成される。

(3) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、前記従来のセラミック焼結体は、比較的低密度であって、曲げ強さ、破壊韧性値等の機械的強度が低いという問題がある。

本発明は前記に鑑み、比較的高密度で、高い機械的強度を有する前記複合セラミック焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

B. 発明の構成

(1) 課題を解決するための手段

本発明に係る複合セラミック焼結体は、セラミック成分、金属成分および該金属成分より生成された窒化物成分を含む複合部と、前記セラミック成分および前記窒化物成分を含み、前記複合部と一体の緻密な裏層部とより構成され、前記金属成分は前記複合部に存する気孔を埋めると共に該金属成分の含有量が前記複合部の中心部分から前記裏層部に向って漸減していることを特徴とする。

また本発明に係る複合セラミック焼結体の製造方法は、セラミック成分、金属成分および該金属成分より生成された窒化物成分を含む複合部と、前記セラミック成分および前記窒化物成分を含み、前記複合部と一体の緻密な裏層部とより構成され、前記金属成分は前記複合部に存する気孔を埋めると共に該金属成分の含有量が前記複合部の中心部分から前記裏層部に向って漸減している複合セラ

ミック焼結体を製造する方法であって、セラミック粉末と、焼結助剤粉末と、前記金属成分の投げを防止すべく、CeO₂粉末、La₂O₃粉末、ZrO₂粉末、Cr₂O₃粉末およびTiO₂粉末から選択される少なくとも一種の金属酸化物粉末とを混合して前記セラミック成分を生成する原料粉末を得る工程と、前記原料粉末を用いて成形体を得る工程と、前記成形体に、前記セラミック粉末の焼結温度よりも低い温度にて仮焼結処理を施して多孔質の仮焼結体を得る工程と、前記仮焼結体に、前記セラミック粉末の焼結温度にて前記金属成分を析出する金属化合物の溶液を含浸させる工程と、前記仮焼結体に、窒素ガス等の気流にて前記セラミック粉末の焼結温度で焼結処理を施して、前記金属成分を析出させると共に該金属成分の一部を変化して前記窒化物成分を生成させる工程と、を順次行うこととする。

(2) 作 用

前記複合セラミック焼結体において、複合部の気孔は金属成分および窒化物成分により埋められており、また表層部は緻密であるから複合セラミック焼結体の密度が比較的高くなり、その機械的強度が向上する。

また表層部はセラミック質であるから、複合部に含まれる金属成分の酸化を防止して複合セラミック焼結体の強度劣化を回避することができる。

さらに金属成分の含有量を前記のように漸減すると、複合セラミック焼結体において、熱膨脹係数の局部的な増大および熱伝導率の急変といった不具合を回避してその高温破壊強さを維持すると共に耐熱衝撃性および繰返し熱疲労特性の改善を図ることができる。

前記製造方法において、焼結処理工程では、セラミック粉末相互間、セラミック粉末および金属

シク焼結体の内部に向うに従って漸次低くなるので、前記変化作用が減退し、これにより金属成分の含有量が表層部との境界付近から内部に向うに従って増加する。

このようにしてセラミック成分、金属成分および窒化物成分を含む複合部が形成され、またその複合部における金属成分の含有量は、複合部の中心部分からその複合部と一体の表層部に向って漸減する。

(3) 実験例

第1図は本発明に係る複合セラミック焼結体1の一実施例を示す。その複合セラミック焼結体1は、セラミック成分、金属成分およびその金属成分より生成された窒化物成分を含む複合部2と、前記セラミック成分および前記窒化物成分を含み、複合部2と一体で、且つ複合部2全体を覆う緻密な表層部3とより構成される。金属成分は複合部

酸化物粉末間ならびに金属酸化物粉末相互間が直接的に、または焼結助剤粉末を介し間接的に焼結されてセラミック成分が生成される。

また金属酸化物粉末は、前記焼結温度にて微小量の金属成分を折出し、そのため金属酸化物は化学量論に合致しない結合比となるが、なおも金属酸化物としての状態を維持している。一方、前記金属化合物より金属成分が折出し、その金属成分が前記微小量の金属成分と結合して凝聚を防止されると共に気孔が埋められる。

さらに、複合セラミック焼結体の外表面側では、窒素ガス分圧が高く、これにより前記金属化合物から折出した金属成分の一部が窒化されて窒化物成分が生成される。

このようにして、セラミック成分および窒化物成分を含む緻密な表層部が形成される。

窒素ガス分圧は、焼結の進行により複合セラミ

2に存する気孔を埋めると共にその金属成分の含有量が複合部2の中心部分から表層部3に向って漸減している。

前記複合セラミック焼結体1において、複合部2の気孔は金属成分および窒化物成分により埋められており、また複合部2は緻密な表層部3により覆われているので、複合セラミック焼結体1の密度が比較的高くなり、その機械的強度が向上する。

また表層部3はセラミック質であるから、複合部2に含まれる金属成分の酸化を防止して複合セラミック焼結体1の強度劣化を回避することができる。

さらに金属成分の含有量を前記のように漸減すると、複合セラミック焼結体1において、熱膨脹係数の局部的な増大および熱伝導率の急変といった不具合を回避してその高温破壊強さを維持する

と共に耐熱衝撃性および繰返し熱衝撃特性の改善を図ることができる。

セラミック成分は、セラミック粉末と、焼結助剤粉末と、金属酸化物粉末とを混合した原料粉末より生成される。

セラミック粉末は、セラミック成分の主たる構成要素であり、この種セラミック粉末としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物粉末、 Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 BN 等の窒化物粉末、 SiC 、 TiC 、 MoC 等の炭化物粉末等が単独で、または混合粉末として用いられる。

焼結助剤粉末は、セラミックスの焼結性を向上させる機能を有し、この種焼結助剤粉末としては、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 等の粉末が単独で、または混合粉末として用いられる。

金属酸化物粉末は、前記金属成分の凝集を防止する機能を有し、 CeO_2 、 La_2O_3 、 ZrO_2

、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)等が該当し、これらは単独で、または混合物として用いられる。

前記金属化合物において、硝酸ニッケル等の金属塩は飽和溶液の形態で用いられる。溶液中の金属化合物の濃度が低いときには、後工程である焼結処理工程で金属が析出せず、その結果、金属化合物の残留に起因して複合セラミック焼結体1が焼成化し、強度の低下を招く。

前記溶液を仮焼結体に含浸させる場合には超音波を照射して含浸能率を向上させる。

焼結処理工程は、窒素ガス雰囲気下にてセラミック粉末の焼結温度、即ち、1500～2100℃で行なわれる。

この焼結処理工程では、セラミック粉末相互間、

、 Cr_2O_3 および TiO_2 の各粉末から選択される少なくとも一種の粉末が該当する。

成形体の成形に当っては、通常の成形法、例えば、射出成形法、押出し成形法、加圧成形法、スリップキャスティング等が適用される。

成形体には、前記セラミック粉末の焼結温度よりも低い温度にて仮焼結処理が施され、これにより多孔質の仮焼結体が得られる。仮焼結条件は、不活性ガス雰囲気下、加熱温度800～1200℃である。

仮焼結体には、セラミック粉末の焼結温度にて金属成分を析出する金属化合物の溶液が含浸される。

この種金属化合物としては、酸化物生成の標準自由エネルギー ΔG が -200 kJ/mol 以上のものが用いられ、この種金属酸化物にはテトライソプロピルチタノート($(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{Ti}$)

セラミック粉末および金属酸化物粉末間ならびに金属酸化物粉末相互間が直接的に、または焼結助剤粉末を介し間接的に焼結されてセラミック成分が生成される。

また金属酸化物粉末は、前記焼結温度にて微小量の金属成分を析出し、そのため金属酸化物は化学量論に合致しない結合比となるが、なおも金属酸化物としての状態を維持している。一方、前記金属化合物より金属成分が析出し、その金属成分が前記微小量の金属成分と結合して凝集を防止されると共に気孔が埋められる。

さらに、複合セラミック焼結体1の外表面例では、窒素ガス分圧が高く、これにより前記金属化合物から析出した金属成分の一部が空化されて空化物成分が生成され、また金属酸化物の一部が空化されて窒化物成分が生成される。

このようにして、セラミック成分および空化物

特開平3-54143(5)

成分を含む緻密な表層部3が形成される。

窒素ガス分圧は、焼結の進行により複合セラミック焼結体1の内部に向うに従って漸次低くなるので、前記窒化作用が減退し、これにより金属成分の含有量が表層部3との境界付近から内部に向うに従って漸増する。

このようにしてセラミック成分、金属成分および窒化物成分を含む複合部2が形成され、またその複合部2における金属成分の含有量は、複合部2の中心部分から、その複合部2と一緒にそれを覆う表層部3に向って漸減する。

原料粉末の配合例を挙げれば次の通りである。

セラミック粉末	5.0 ~ 9.9 重量%
焼結助剤粉末	0.3 ~ 2.5 重量%
金属酸化物粉末	0.3 ~ 2.5 重量%

前記のような配合割合を採用する理由は、効果的に本発明を実施して、複合セラミック焼結体に

セラミックス本来の高温特性、耐食性、耐摩耗性、撓動特性等を保持させるためである。

(実験例1)

セラミック粉末として、平均直径0.9μm、α化率90%以上のSi₃N₄粉末を用意した。

また焼結助剤粉末として、平均直径0.7μmのY₂O₃粉末と、平均直径0.4μmのAl₂O₃粉末と、平均直径0.8μmのMgO粉末とを用意した。

さらに、金属酸化物粉末として、平均直径0.2μmのZrO₂粉末と、平均直径1.0μmのLa₂O₃粉末と、平均直径1.2μmのCeO₂粉末とを用意した。

これら粉末よりなる原料粉末の配合割合は次の通りである。

表 1

原料粉末(重量%)						
セラミック粉末	焼結助剤粉末		金属酸化物粉末			
Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CeO ₂
86.7	4	3	0.5	5	0.5	0.3

各粉末をボールミルにて十分に温式混合してセラミック成分を生成する原料粉末を得た。

前記原料粉末を用い、スリノブキャスティングの適用下、粒6.0mm、横6.0mm、厚さ1.0mmの四角形の板状成形体を成形した。

成形体を乾燥した後、窒素ガス流通速度3.0ml/min、加热温度1200°C、処理時間2時間の条件の下で、成形体に仮焼結処理を施して多孔質の仮焼結体を得た。

仮焼結体を、精製水に浸し、その精製水に5分間に亘って8MHzの超音波を照射して仮焼結体に

洗浄処理を施し、その後仮焼結体を乾燥した。

仮焼結体をテトライソプロピルチタネート(液体)に浸漬し、そのテトライソプロピルチタネートに5分間に亘って0.6MHzの超音波を照射し、その後30分間静置した。これによりテトライソプロピルチタネートが仮焼結体に含浸される。

仮焼結体に、順次、400°Cにて4.8時間、700°Cにて2.4時間、1200°Cにて6時間、2100°Cにて6時間、3600°Cにて6時間、4850°Cにて10時間の乾燥処理を施した。

乾燥後、窒素ガス雰囲気下、10気圧未満、加热温度1750°C、処理時間2時間の条件の下で、仮焼結体に焼結処理を施し、複合セラミック焼結体を得た。

焼結処理後、炉内温度を1700~1400°Cまで、降温速度3.00°C/2minにて降温し、複合セラミック焼結体に、それを1400°Cにて1

時間保持する熱処理を施し、その後炉冷した。

複合セラミック焼結体を切断して、その切断面の性状を調べたところ、次のような結果が得られた。

表層部は、その厚さが約0.5mmであって、外側の黒色部分と、内側の黄金色部分とよりなり、この表層部にはTiNが含まれていることが判明した。その上、微小量ではあるがTiCも含まれている。

また複合部は、灰紫色または暗灰緑色であった。切断面を鏡面研磨後、光学顕微鏡にて観察したところ、複合部において、その中心部分に直径0.5μm以下の気孔が僅かに存するものゝ、他の気孔は光沢のある金属成分により埋められていることが判明した。この金属成分は、Tiを主体とし、一部がAl-Ti、Zr-Ce、Y-Ti等の金属間化合物である。

クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で曲げ試験を行ったところ、1360MPaといった優れた曲げ強さを有することが判明した。

さらに、縦8mm、横8mm、長さ50mmの試験片を作型し、その試験片について、チエブロンノッチ(Chevron Notch)法により破壊韧性値の測定を行ったところ、全体の破壊韧性値(K_{Ic})は、13.6MPa m^{0.5}であり、高い値を示すことが判明した。一方、複合部の中央部分の破壊韧性値(K_{Ic})は14.4MPa m^{0.5}であり、また表層部のそれは13.2MPa m^{0.5}であった。

(実施例Ⅱ)

セラミック粉末として、平均直径0.9μm、純度90%以上のSi₃N₄粉末を用意した。

また焼結助剤粉末として、平均直径0.7μmのY₂O₃粉末と、平均直径0.4μmのAl₂O₃粉末と、平均直径0.8μmのMgO粉末を用意し

一方、表層部には、気孔および金属成分は存在せず、緻密であることが判明し、また前記金属成分の含有量は複合部の中心部分から表層部に向って漸減していることが判明した。

第2図は、複合セラミック焼結体におけるロックウェル硬さ(荷重150kg)を示す。横軸のO点は、複合セラミック焼結体の厚さ方向中心部分に該当する。第2図より、複合部の中心部分では金属成分の含有量が多いために硬さが低いが、表層部に向うに従って金属成分の含有量が高減するため硬さが高くなることが判る。なお、厚さ方向一端側の硬さと、他端側の硬さが異なるのは、硬さの低い側が下向きであったために空素ガスの回りが悪く、変化の程度が低いことによる。

また複合セラミック焼結体は、3.42g/cm³といった高密度であり、その焼結体を用い、JIS R1601に準拠して、支点間距離30mm、

た。

さらに、金属酸化物粉末として、平均直径0.2μmのZrO₂粉末と、平均直径1.0μmのLa₂O₃粉末と、平均直径1.2μmのCeO₂粉末と、平均直径0.6μmのCr₂O₃粉末と、平均直径0.1μmのTiO₂粉末とを用意した。

これら粉末よりなる原料粉末の配合割合は表Ⅱの通りである。

表 II

配合例	原 料 粉 末 (重量 %)								
	セラミック粉末		金属酸化物粉末						
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CaO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
1	87.7	3	3	0.3	4	0.5	0.5	—	1
2	83.0	4	2	0.5	2	0.5	1.0	—	7
3	89.0	4	4	1	—	0.5	0.5	1	—
4	85.0	4	3	1	0.5	0.5	1.0	5	—

配合例1～4において、各粉末をポールミルにて十分に混式混合してセラミック成分を生成する原料粉末を得た。

各原料粉末を用い、スリップキャスティングの適用下、幅2.0 mm、横2.5 mm、長さ13.5 mmの複数の角棒状成形体を成形した。

各成形体を乾燥した後、窒素ガス流通速度3.0 ml/min、加熱温度1200°C、処理時間2時間の条件の下で、成形体に仮焼結処理を施して多孔質の仮焼結体を得た。

各仮焼結体を、10%のアルコールおよび5%のアセトンを含有する精製水に浸し、その精製水に5分間に亘って5 kHzの超音波を照射して仮焼結体に洗浄処理を施し、その後仮焼結体を乾燥した。

洗浄処理後の仮焼結体より、配合例1～4に対応するものを選び、それら仮焼結体を3.0%Ni

(NO₃)₂および1.5%Cu(NO₃)₂を含有する溶液に浸漬し、その溶液に10分間に亘って50 kHzの超音波を照射し、その後30分間静置した。これにより前記溶液が仮焼結体に含浸される。

前記溶液の含浸を行わない各仮焼結体および前記溶液の含浸を行った各仮焼結体に、順次、70°Cにて24時間、110°Cにて12時間、210°Cにて6時間、360°Cにて6時間、485°Cにて12時間の乾燥処理を施した。

乾燥後、窒素ガス7.0%およびアルゴンガス3.0%よりなる混合ガス雰囲気下、250気圧、加熱温度1750°C、処理時間2時間の条件の下で、各仮焼結体に加圧焼結処理を施し、複数の複合セラミック焼結体と通常のセラミック焼結体を得た。

焼結処理後、炉内温度を降温し、各複合セラミ

ック焼結体等に、それを1400℃にて1時間保持する1次熱処理と、1200℃にて30分間保持する2次熱処理とを施し、その後炉冷した。

各複合セラミック焼結体の切断面における性状は、実施例1と略同様であった。たゞ、金属成分为、Ni-Cu合金に微量のTiおよびCrが固溶したものであり、窒化物成分为TiN、CrN、Cr₂N、ZrN、Si₃N₄である。

表Ⅲは、各複合セラミック焼結体および各セラミック焼結体の各種物性を示す。

表中、各焼結体1～4は前記配合例1～4に対応し、またAは前記溶液の含浸を行わなかったセラミック焼結体に、一方、Bは前記溶液の含浸を行った複合セラミック焼結体にそれぞれ該当する。

金属成分の面積率は、各焼結体の断面を拡大写真に撮り、その拡大写真に基づいて算出した。

表Ⅲから明らかなように、複合セラミック焼結体1-B～4-Bは通常のセラミック焼結体1-A～4-Aに比べて優れた物性を有することが判る。

また金属成分の耐酸化性において、複合セラミック焼結体の使用温度が1000℃以下のときは、金属成分の面積率が10%程度と高くても、何等問題を生じない。

なお、前記手法によれば、金属成分の面積率を最大30%程度まで上げることが可能である。

第3回(a)、(b)は、複合セラミック焼結体2-Bにおける金属成分の面積率測定位置と、その面積率の変化を示す。

その面積率の測定位置は、第3回(a)に示すように複合セラミック焼結体2-Bの長さ方向に沿う中心線C-O上であって、一端面より5mmの3点、以後10mm間隔で5～n点の14箇所である。

焼結体	出力 (W/cm ²)	最大気孔の 平均直径 (μm)	曲げ強さ (MPa)	焼結耐性 (K _{IC} , MPa ^{1/2})	金属成分 の面積率 (%)
1-A	3.39	1	1190	8.4	<0.3
1-B	3.45	0.2	1250	12.3	7～8
2-A	3.34	5	980	9.6	≤1
2-B	3.40	0.3	1160	13.2	12～15
3-A	3.35	1	1210	9.2	<0.1
3-B	3.42	0.1	1420	14.3	4～5
4-A	3.46	1.8	840	10.8	≤1
4-B	3.50	0.4	1090	13.1	7～9

第3回(b)より、複合セラミック焼結体2-Bにおいて、その中央領域で金属成分の含有量が最も多く、中央領域から両端部に向うに従って金属成分の含有量が漸減することが判る。

C. 発明の効果

特許請求の範囲第(1)項記載の発明によれば、比較的高密度で、機械的強度の優れた複合セラミック焼結体を提供することができる。

特許請求の範囲第(2)項記載の発明によれば、前記複合セラミック焼結体を確実、且つ容易に得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は複合セラミック焼結体の概略を示す裏部破断斜視図、第2図は複合セラミック焼結体のロックウエル硬度変化を示すグラフ、第3図(a)は複合セラミック焼結体における金属成分の面積率測定位置を示す説明図、第3図(b)は複合セラミック焼結体における金属成分の面積率測定位置を示す説明図。

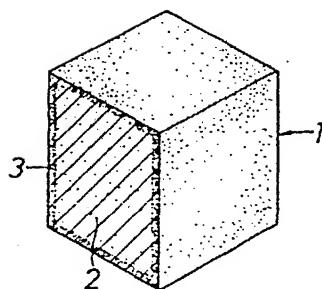
特開平3-54143(8)

ク焼結体における金属成分の面積率変化を示すグラフである。

1…焼合セラミック焼結体、2…焼合部、3…

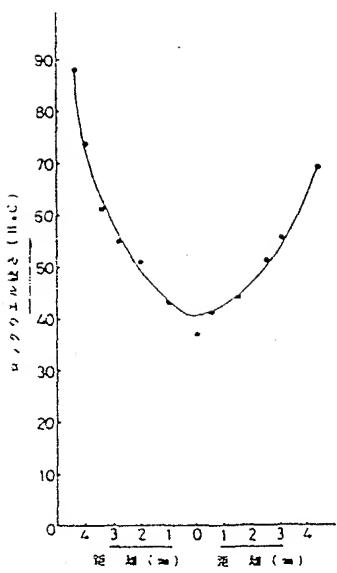
表面部

特許出願人 本田技研工業株式会社
代理人 弁理士 活合 健
同 仁木 一明



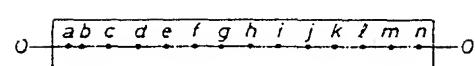
第1図

第2図



第3図

(a)



(b)

